

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年11月7日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/087853 A1(51) 国際特許分類: B29C 61/02, 55/02, C08J 5/18, B29C
47/10, B29B 7/30, 7/58, 11/00, 13/10, C08L 67/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04233

(22) 国際出願日: 2002年4月26日 (26.04.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-130147	2001年4月26日 (26.04.2001)	JP
特願2001-145114	2001年5月15日 (15.05.2001)	JP
特願2001-170045	2001年6月5日 (05.06.2001)	JP
特願2001-218683	2001年7月18日 (18.07.2001)	JP
特願2001-226594	2001年7月26日 (26.07.2001)	JP
特願2001-232507	2001年7月31日 (31.07.2001)	JP
特願2001-233972	2001年8月1日 (01.08.2001)	JP
特願2001-294089	2001年9月26日 (26.09.2001)	JP
特願2001-293732	2001年9月26日 (26.09.2001)	JP
特願2001-293730	2001年9月26日 (26.09.2001)	JP
特願2001-296800	2001年9月27日 (27.09.2001)	JP
特願2001-299905	2001年9月28日 (28.09.2001)	JP
特願2001-299765	2001年9月28日 (28.09.2001)	JP
特願2001-299906	2001年9月28日 (28.09.2001)	JP
特願2001-299764	2001年9月28日 (28.09.2001)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川 聡 (HAYAKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 多保田 規 (TABOTA, Norimi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津字前畑

344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 武川 善紀 (TAKEGAWA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 伊藤 勝也 (ITO, Katsuya) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 米田 茂 (KOMEDA, Shigeru) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内 Osaka (JP). 野瀬 克彦 (NOSE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号 ニチメンビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM ROLL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法

(57) Abstract: A heat-shrinkable polyester film roll obtained by winding a heat-shrinkable polyester film, characterized by satisfying the following requirements (1) and (2): (1) when samples cut out of the film at nearly the same intervals in the lengthwise direction are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and then immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher; and (2) the polymer used as a material for the film comprises major structural units and one or more kinds of minor structural units; when the samples are examined for the content of the main minor structural units which are the units contained in the largest amount of all minor structural units, then the content of the main minor structural units in each sample is 7 mol% or higher based on all structural units; and when these values are averaged, the content of the main minor structural units in each sample is within the range of ±2 mol% based on that average.

[続集有]

WO 02/087853 A1



(57) 要約:

熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件（１）および（２）を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

（１）長さ方向に略等間隔に切り出した試料を 85℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について 20%以上である、

（２）上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを 1 種類以上含むものであり、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全て試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット 100 モル%中 7 モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2 モル%以内の範囲に収まっている。

明 細 書

熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法

技術分野

本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関する。さらに詳しくは、実質的にフィルム全長に亘って均一な組成を示す熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻回されたロール、あるいはさらに熱収縮特性も均一である熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻回されたロールに関する。このロールに巻き取られている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベル、袋等の製造工程での不良の発生が少なく、また、収縮加工工程での収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生も極めて少ない。

背景技術

従来から、熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」ということがある。）は、加熱により収縮する性質を利用して、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器を対象として、収縮（集積）包装、収縮ラベル、キャップシール等の目的で広く使用されている。

ラベル等を製造するには、通常、以下の方法が採用されている。すなわち、原料ポリマーを連続的に熔融押出し、未延伸フィルムを製造する。次いで、延伸を行って熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得る。このロールからフィルムを繰り出しながら、所望幅にスリットし、再びロール状に巻回する。続いて、各種製品名等の文字情報や図柄を印刷する。印刷終了後は、溶剤接着等の手段でフィルムの左右端部を重ね合わせて接合してチューブを製造する（チュービング工程）。なお、スリット工程と印刷工程は順序が逆の場合もある。得られたチューブを適宜長さに裁断すれば筒状ラベルとなり、この筒状ラベルの一方の開口部を接合すれば袋を製造できる。

そして、上記ラベルや袋等を容器に被せ、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの

収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等に通して通過させ、ラベルや袋等を熱収縮させることにより、容器に密着させて、最終製品（ラベル化容器）を得ている。

ところで、この熱収縮工程において、ラベルや袋等 1 個 1 個の熱収縮率の変動が大きいと、トンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示さないラベルや袋等が発生することがある。その結果、収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケ等による外観不良を起すため、不良品となって、市場に出荷することができなくなる。通常は、1本のフィルムロールから、同一の最終製品用ラベル、袋等を加工するので、1本のフィルムロールに巻かれたフィルムの熱収縮挙動が大きく変動するような場合には、熱収縮工程での不良率が增大する問題があった。

さらに、上記のチューピング工程で溶剤接着を採用するケースでは、1本のフィルムロール中のフィルムについて、フィルムの流れ方向（長さ方向）での溶剤接着性の変動が大きいと、このフィルムロールから製造した1本のチューブにおいて、溶剤の浸透によるフィルムの膨潤によって溶剤接着部分が平面性を失うと共に波打って、外観不良が生じることがある。溶剤接着性の変動が大きい場合、チューブから製造したラベルや袋等を容器等に被覆収縮させた際に、被覆収縮工程中や、被覆収縮させた後の最終製品の保存中に、溶剤接着部分が剥離することがある。また、上記チューブをロール状に巻き取ったチューブロール中では、チューブに大きな圧力がかかるため、上記の波打ち状の外観不良が生じるような部分ではロール保存中にブロッキングが発生し易いといった問題もあった。

一方では、チューブを裁断してラベルを製造する際に、裁断部（開口部）が熱融着してしまい、容器に装着することができなくなったり、裁断性が低く、カットミスが生じるという問題があった。

本発明では、長尺フィルムが巻回されたロールから熱収縮性ラベル・袋等を製造し、これらを容器に被せて熱収縮させて、ラベル化容器製品を提供するに当たり、上記のような各工程における数々の問題を解決し、不良品の発生を低減することのできる熱収縮性ポリエステル系フィルムロール、およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

発明の開示

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件（１）と共に、下記要件（２）（または後述する要件（３）～（８）のうちの少なくともいずれか）を満足するところに要旨を有する。

（１）上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第１端部、巻き終わり側の端部を第２端部としたとき、上記第２端部の内側２ｍ以内に１番目の試料切り出し部を、また、上記第１端部の内側２ｍ以内に最終の切り出し部を設けると共に、１番目の試料切り出し部から約１００ｍ毎に試料切り出し部を設け、それぞれ１０ｃｍ×１０ｃｍの正形状に切り出した試料を８５℃の温水中に１０秒浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について２０％以上である、

（２）上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを１種類以上含むものであり、要件（１）における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット１００モル％中７モル％以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±２モル％以内の範囲に収まっている。

上記要件（１）と共に、要件（２）～（５）の少なくともいずれかを満足するフィルムが巻回された本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの定常領域全長に亘ってフィルム組成の変動が小さいため、このフィルムロールからラベルや袋等を製造する工程での不具合の発生を低減することができ、熱収縮挙動もかなり均一にすることができる。また上記要件（１）と共に、要件（６）～（８）の少なくともいずれかを満足するフィルムが巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの熱収縮挙動の変動が極めて小さく、個々のラベルや袋等の熱収縮挙動の変動も極めて小さくなるので、製品不良を非常に少なくすることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、前記熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルや袋等を製造する工程や、熱収縮工程で起きる種々の不具合について検討した結果、これらの不良は、フィルムの原料ポリマーがホモポリマーではなく、共重合やブレンドによって得られる主たる構成ユニット以外に副次的な構成ユニットを含むポリマーの場合に発生し易いことを見出した。すなわち、長尺フィルムにおいてポリマーの組成変動が発生し、これが熱収縮挙動の変動の一要因になっていると考えられた。そして、本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムロールであれば、組成変動や熱収縮挙動の変動が小さいため、上記の不具合を起こさないことを見出したのである。以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の対象となるのは、ポリエステル系の熱収縮性フィルムロールである。低温から高温までの幅広い温度域において、優れた収縮仕上がり性を有し、収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができる。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、下記要件（１）を満足するものでなければならない。

（１）上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第１端部、巻き終わり側の端部を第２端部としたとき、上記第２端部からその内側２ｍ以内に１番目の試料切り出し部を、また、上記第１端部からその内側２ｍ以内に最終の切り出し部を設けると共に、１番目の試料切り出し部から約１００ｍ毎に試料切り出し部を設け、それぞれ１０ｃｍ×１０ｃｍの正形状に切り出した試料を８５℃の温水中に１０秒浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について２０％以上である。

まず、上記要件（１）の「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われて、フィルム物性がほぼ均一状態を示す領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定し

た定常状態で運転されているときに得られた長尺フィルムにおいて、最多副次的構成ユニット量やその他の特性を、従来レベルよりも高度に均一化することを技術思想としている。実操業上は、フィルム製造中に、フィルムの組成が原料供給方法や製膜条件によって変動することがあるが、本発明では、原料供給量や製膜条件が不安定なときに得られたフィルムにまで均一化を要求するものではない。このため、均一化を要求する特性を評価するときのサンプリングは、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されている領域、すなわち「定常領域」においてのみ行うことを前提条件とした。

従って、例えば、ロールの巻き始めから10m程度が定常運転されていない時のフィルムであれば、この部分からはサンプリングせず、巻き始めから10m目をフィルムの第1端部としてサンプリングする。

前記定常領域（定常運転領域）の数は、通常、一本のフィルムロール当たり1箇所（フィルムロール全体に亘って1箇所）である。ただし、製造状況によっては複数箇所に存在するような場合もあり得るので、この場合は定常領域のみからサンプリングする。前記定常領域は、例えば、後述する方法でフィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定することによって評価できる。すなわち、熱収縮率が20%程度以内の幅（複数のサンプルの熱収縮率の最大値と最小値との差が20%程度以内）となっていところを定常領域であると見ればよい。

続いて、サンプリングの方法を説明する。1本のロールに巻かれていたフィルムについて、上記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けることにより、フィルムの定常領域の全長に亘って略等間隔に試料を選択する。なお、「約100m毎」というのは、100m±1m程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、全長が定常領域で、長さが498mの熱収縮性フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり

(第2端部)から2m以内までの間で、最初の試料(i)を切り取る。切り取る面積は測定する物性値に応じて適宜設定される。続いて、最初の試料(i)を切り取ったところから約100m離れたところで、2番目の試料(ii)を切り取る。同様に、約200m目で3番目の試料(iii)を、約300m目で4番目の試料(iv)を、約400m目で5番目の試料(v)を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6番目(最終)の試料(vi)はフィルムの巻き始め(第1端部)から2m以内のいずれかの部分を切り取る。

本発明の前記要件(1)は、このようにして切り取った全ての試料の最大収縮方向の熱収縮率が、20%以上というものである。熱収縮性ポリエステル系フィルムの熱収縮率が20%未満であると、フィルムの熱収縮力が不足して、容器等に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外観不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は40%以上、さらに好ましくは60%以上である。

ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、切り取った正方形の試料の縦方向または横方向の長さで決められる。また、熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である(以下、この条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を、単に「熱収縮率」と省略する)。

$$\text{熱収縮率} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

本発明の要件(2)は、上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途適宜切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている、というものである。なお、「構成ユニット」とは、原料として用いられた多価カルボン酸成分と多価アルコ

ール成分とが1モルずつ縮合反応して形成された繰り返し単位を、「主たる構成ユニット」とは、全構成ユニット100モル%中50モル%以上のユニットを、「副次的構成ユニット」とは、「主たる構成ユニット」とは異なるすべてのユニットを、「最多副次的構成ユニット」とは、「副次的構成ユニット」のうち、最も多量に含まれるユニットを、それぞれ指すものとする。

要件(2)においては、ポリエステル系フィルムの形成のために用いられる原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含んでいることを必要とする。副次的構成ユニットは、主たる構成ユニットによる決定されるフィルム特性とは異なるフィルム特性、特に熱収縮性、溶剤接着性等を発揮させるために必要である。主たる構成ユニットと副次的構成ユニットを併せ持つフィルムは、幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を発揮できるようになる。また、溶剤接着性も優れたものとなる。

最多副次的構成ユニットは、副次的構成ユニットの中でも特性改善のために最も好ましいユニットであるので、副次的構成ユニット中の最多副次的構成ユニットについては、全構成ユニット100モル%中7モル%以上含まれることが必要である。従って、上記最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)は、前記サンプリング方法で切り出された全ての試料について、7モル%以上でなければならない。7モル%より少ないと、最多副次的構成ユニット導入による上記の効果を十分に発揮できない場合があるため好ましくない。より好ましい下限は8モル%、さらに好ましい下限は10モル%である。

最多副次的構成ユニット以外に、他の副次的構成ユニットが含まれていてもよい。この場合は、その下限は特に限定されないが、特性改善効果の発揮のためには、他の副次的構成ユニットは全構成ユニット100モル%中5モル%以上含まれるようにすることが好ましい。副次的構成ユニット量が多過ぎると、フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等の特性を担っている主たる構成ユニットが相対的に少なくなつて、これらの特性が低下していくため、最多副次的構成ユニットも含めた全部の副次的構成ユニットの合計量の上限は50モル%とすることが好ましく、40モル%がより好ましく、さらに好ましい上限は30モル%である。

主たる構成ユニットとしては、エチレングリコールとテレフタル酸からなるエチレンテレフタレートユニットが好ましい。フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等に優れているからである。最多副次的構成ユニットとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸からなるユニットか、またはネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニット、あるいは1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットのいずれかが、熱収縮力が確保でき、低温での収縮性を発現させることもできるため好ましい。また、その他の副次的構成ユニットとしては、最多副次的構成ユニットとして例示した上記ユニットのうちの最多副次的構成ユニット以外のユニットを選択することが好ましい。なお、ポリエステルの構成ユニットのより詳細な具体例は、後述する。

要件(2)では、さらに、上記最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)の変動量が小さいものでなければならない。本発明では、定常領域の全長に亘って均一なフィルム物性を示すフィルムが巻回されたロールを提供することを目的としている。特性改善のための最多副次的構成ユニットの量が、長尺フィルムの中で変動すると、溶剤接着性の変動や熱収縮挙動の変動につながり、チュービング工程や被覆収縮工程で不良が発生する。このため、前記サンプリング方法で切り出された複数の試料について、試料中に含まれる最多副次的構成ユニットの量を測定して、その平均値を算出したときに、最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)が、この平均値±2モル%の範囲に収まることを要件(2)としたのである。

この最多副次的構成ユニットの含有率は、例えば、NMR等によって測定することができる。最多副次的構成ユニットの含有率の測定のためのNMR測定の場合は、1回の測定に試料が約30mgもあれば充分である。NMRの測定は、例えば、下記方法で行う。

(i)クロロホルムD(ユーリソップ社製)とトリフルオロ酢酸D1(ユーリソップ社製)を10:1(体積比)で混合した溶媒に試料フィルム(約30mg程度)を溶解し、試料溶液を調製する。

(ii)NMR(「GEMINI-200」; Varian社製)を用い、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定する。

(iii)プロトンのピーク強度から、組成を決定する。

切り出された全試料について最多副次的構成ユニットの含有率を測定し、その平均値がA（モル％）で、試料(i)の含有率をB₁（モル％）とすると、 $|A - B_1|$ （A - B₁の絶対値）が2（モル％）よりも小さく、試料(ii)～(vi)についての最多副次的構成ユニットの含有率B₂～B₆（モル％）においても同様に、 $|A - B_n|$ がいずれも2（モル％）よりも小さいことが、平均値±2モル％以内の意味である。換言すれば、B_nの最大値B_{max}とAとの差と、最小値B_{min}とAとの差のいずれもが±2モル％以内であれば、要件（2）を満足する。

1本のロールに巻回されている熱収縮性フィルムの最多副次的構成ユニットの含有率の変動を小さくすることで、溶剤接着性が安定し、チューピング工程でのトラブルを低減できる。また、裁断工程でのトラブルも低減できる。さらに、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮挙動の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。最多副次的構成ユニットの変動度合いは、含有率の平均値の±1.5モル％以内であることがより好ましく、平均値の±1モル％以内がさらに好ましい。

長尺フィルムの定常領域の全長に亘って均一なフィルム物性を示すためには、副次的構成ユニット量もばらつかないことが好ましい。そこで、本発明の要件（3）は、最多副次的構成ユニットの次に多く含まれる第2副次的構成ユニットについて規定した。すなわち要件（3）は、上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを2種類以上含むものであり、要件（1）における各試料切り出し部から別途適宜切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率（モル％）を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル％中5モル％以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル％以内の範囲に収まっている、というものである。

第2副次的構成ユニットは、その導入効果を発揮させるためには、5モル％以上必要である。含有率の上限は特に限定されないが、最多副次的構成ユニットを含む全て

の副次的構成ユニットの含有率の合計量が50モル%を超えないように調整することが好ましい。前記したように、主たる構成ユニットの量が少なくなると、フィルムの強度等が低下するからである。

第2副次的構成ユニットの含有率の測定方法は、最多副次的構成ユニットの場合と同様に行えばよい。なお、第2副次的構成ユニットの含有率は、平均値±3モル%以内に収まっていればよい。より好ましくは平均値±2モル%以内、さらに好ましくは平均値±1モル%以内である。

このように、最多副次的構成ユニットや第2副次的構成ユニットの含有率の変動を抑えることで、フィルムの長さ方向においてフィルム組成を均一にすることができる。本発明の要件(4)では、定常領域のフィルムの組成が均一であることを表すフィルム物性の一つとして溶剤接着強度に着目し、その変動を規定した。すなわち、本発明の要件(4)は、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムを長さ方向にスリットし、1, 3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっている、というものである。

上記要件(4)における溶剤接着強度測定用試験片の調整方法は、以下の通りである。まず、収縮前の熱収縮性フィルムロールを、温度30±1℃、相対湿度85±2%に制御した環境内に保管する。250時間経過した後、取り出して、チューブ成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1, 3-ジオキソランを2±1mm幅で塗布し(塗布量: 3.0±0.3g/mm²)、直ちにフィルムを丸めて

端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工する。このチューブを平らに潰した状態で巻き取ってロール状とする。チューブロールにおけるチューブの巻き終わりから2 m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めから2 m以内に最終の試料切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100 m毎に試料切り出し部を設ける。なお、各試料切り出し部の近傍において、フィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定し、フィルム物性が安定した定常領域であるかどうかを確認しておく。溶剤接着強度試験のための切り出しサイズは特に限定されないが、チューブの長さ方向が後述する試験片の幅方向に相当し、試験片の幅は15 mm必要なため、10個程度の試験片を採取できるよう、チューブの長さ方向に150 mm以上切り出すとよい。このようにして切り取ったチューブ状の各試料を溶剤接着部以外のところで切り開き、長さ100 mm程度、幅15 mmのフィルム状試験片を作成する。これが、溶剤接着強度測定用試験片となる。試験片は、1箇所の試料切り出し部毎に、10個程度用意することが望ましい。

溶剤接着強度は、引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士のほぼ中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200 mm/分、チャック間距離50 mmの条件で引張試験を行って測定する。各試料切り出し部毎に溶剤接着強度の平均値(10個の試験片を作成して溶剤接着強度を測定したのであれば、これらの平均値)を求め、これを各試料切り出し部毎の各試料の溶剤接着強度とする。また、測定した全試験片の溶剤接着強度の平均値も算出する。

要件(4)を満足するには、全ての試料の溶剤接着強度が1 N/15 mm幅以上でなければならない。溶剤接着強度が1 N/15 mm幅より小さいと、ラベルや袋等とした後に、接着部分が剥がれてしまう不良が発生する。より好ましい溶剤接着強度の下限は1.5 N/15 mm幅以上である。他方、あまり溶剤接着性が良すぎると、溶剤の浸透によるフィルムの膨潤によって溶剤接着部分が平面性を失うと共に波打って、外観不良が生じることがあるため、上記各試料の溶剤接着強度は、8.0 N/15 mm幅以下、好ましくは7.0 N/15 mm幅以下であることが望ましい。なお、溶剤接着強度の単位が「N/15 mm幅」となっているのは、試験片の幅が15 mm幅だからである。

また、要件（４）を満足するには、全ての試料の溶剤接着強度の平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の $\pm 2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以内の範囲に収まっていなければならない。各試料の溶剤接着強度が、平均値 $\pm 2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以内に収まっていないフィルムでは、溶剤接着強度の不十分な箇所と、大き過ぎる箇所が混在する。よって、このようなフィルムから、溶剤接着して得られるチューブは、溶剤接着強度が不十分な箇所においては、接着部分が剥離し易く、溶剤接着強度が大き過ぎる箇所では、フィルムの膨潤によって接着部分の平面性が失われて外観不良が発生することとなり、好ましくない。各試料の溶剤接着強度は、平均値 $\pm 1.8 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以内が好ましく、さらに好ましくは $\pm 1.6 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以内である。

各試料の溶剤接着強度の平均値自体は、 $2.5 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以上であることが好ましい。より好ましくは $3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以上、さらに好ましくは $3.5 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以上である。

長尺フィルムの溶剤接着強度の変動を上記範囲内に抑制することで、このフィルムを溶剤接着して得られるチューブから製造されるラベルや袋等において、溶剤接着強度が不十分な製品や、外観不良の製品の発生率を激減させることができる。

溶剤接着強度を求めるときの接着用の溶剤としては、１，３－ジオキソランを用いたが、実際にチューブを製造する場合は、他の溶剤を用いても良い。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；フェノール等のフェノール類；テトラヒドロフラン等のフラン類等、あるいはこれらの混合溶剤が挙げられる。

また、最多副次的構成ユニットや第２副次的構成ユニットの含有率の変動を抑えることで、ガラス転移温度の変動を抑えることもできる。そこで本発明の要件（５）では、定常領域のフィルム組成が均一であることを表す物性の一つとしてガラス転移温度に着目し、その変動を規定した。すなわち、本発明の要件（５）は、要件（１）に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度が、この平均値の $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内の範囲に収まっているというものである。

フィルムの長さ方向にガラス転移温度（ T_g ）が大きく変動した場合、得られたチ

チューブにおいても長さ方向に T_g が大きく変動する。ラベルを製造するためのチューブの裁断工程で、 T_g が高い部分を裁断する時は、うまく切断できない、といった裁断不良が起こりやすい。一方、裁断工程で裁断機を長時間稼働させると、次第に裁断機の刃が熱を持ってくるため、 T_g の低い部分では裁断部がチューブの内側で熱融着して、ラベルの開口不良が発生する。そこで、上記要件（５）においては、長尺フィルムの T_g の変動が平均値の $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内に収まっていなければならないことを規定した。

要件（５）における T_g を測定する場合の試料のサンプリング方法は、要件（１）のときと同じである。 T_g 測定には、試料が 10mg もあれば充分である。具体的な測定方法としては、切り出した試料 $10 \pm 1\text{mg}$ を 300°C で２分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、示差走査熱量測定装置（DSC）を用い、 -40°C から 300°C まで $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度でDSC曲線を求めることにより測定できる。ガラス転移温度（ T_g ）は、前記DSC曲線における吸熱開始カーブの前後に引いた接線の交点とする。

上記要件（５）を満足する長尺フィルムは、 T_g がフィルムの長さ方向に高いレベルで均一化されているので、一本のフィルムロールをスリットして、長尺のチューブを形成した場合でも、チューブの長さ方向に T_g を均一化できる。そのため、このチューブを裁断して複数のラベルを製造する場合に、 T_g が低い場合に生じる裁断部の熱融着を防止でき、ラベルの開口不良を防止できる。また、 T_g が高い場合に生じるカットミスも防止でき、ラベル製造工程の歩留まりを高めることができる。

以上説明した本発明のフィルムロールに巻回されている長尺フィルムは、上記要件（１）および（２）を満足するか、要件（１）および（３）を満足するか、要件（１）および（４）を満足するか、要件（１）および（５）を満足するフィルムである。すなわち、要件（１）と共に、要件（２）～（５）のうちのいずれか１要件を満足すれば、本発明のフィルムロールである。要件（２）～（５）のうちの２要件以上を、要件（１）と共に満足するものが好ましく、要件（１）～（５）の全てを満足するフィルムがさらに好ましい。

本発明に係る長尺フィルムは、上述のようにフィルムの組成変動が小さいので、溶

剤接着工程、裁断工程、熱収縮工程における不良の発生頻度が低減する。ただし、より一層厳密に熱収縮挙動の変動を抑える必要がある場合には、以下の要件(6)~(8)のいずれかを満足するフィルムであることが好ましい。

要件(6)は、要件(1)に記載の最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試料の熱収縮率が、この平均値の $\pm 5\%$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

本発明で採用される長尺フィルムは、要件(1)のところで説明したように、最大収縮方向の熱収縮率が 20% 以上であるが、サンプリングした全ての試料の熱収縮率が、その平均値 $\pm 5\%$ 以内に収まっているという上記要件(6)を満足するフィルムは、熱収縮率がフィルム全長に亘って均一であるので、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮率の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。熱収縮率の変動度合いは、熱収縮率の平均値の $\pm 3\%$ 以内であることがより好ましく、 $\pm 2\%$ 以内がさらに好ましい。

要件(7)は、要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度 90°C 、吹き出し速度 $5\text{m}/\text{s}$ の熱風中、試料幅 20mm 、チャック間距離 100mm の条件で測定したとき、全ての試料の最大熱収縮応力値が 3.0MPa 以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の $\pm 1.0\text{MPa}$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

ここで、最大熱収縮応力値は具体的には次のように測定する。

- (1) 最大収縮方向の長さが 200mm 、幅 20mm の試料を用意する。
- (2) 熱風式加熱炉を備えた引張試験機(例えば、東洋精機製「デンシロン」)の加熱炉内を 90°C に加熱する。
- (3) 送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は 100mm (一定)とする。
- (4) 加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風(90°C 、吹き出し速度 $5\text{m}/\text{s}$)を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。
- (5) チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とする。

フィルムの最大熱収縮応力値が3.0 MPa未満では、フィルムの収縮応力不足による外観不良が発生し、フィルムの機械的強度の不足により、耐破れ性悪化の問題が発生するため好ましくない。最大熱収縮応力値のより好ましい下限は3.5 MPa、さらに好ましい下限は4.0 MPaである。また、上記のように測定された最大熱収縮応力値から、平均値を算出し、長尺フィルムの最大熱収縮応力値の変動を求める。最大熱収縮応力値の変動幅が、平均値 ± 0.5 MPa以上 ± 1.0 MPa以内の場合には、被覆収縮させる工程での調整により不良率を低減させることができる。さらに最大熱収縮応力値の変動が平均値 ± 0.5 MPa未満の場合には、工程調整も不要となり、収縮仕上がり性が非常に優れたラベル、袋等が得られる。この最大熱収縮応力値変動は、最大熱収縮応力値の平均値 ± 0.4 MPa以内の範囲であるとさらに好ましい。なお、最大熱収縮応力値の平均値自体は、4.0 MPa以上が好ましい。より好ましい下限は4.5 MPa、さらに好ましい下限は5.0 MPaである。

要件(8)は、要件(1)に記載の各試料切り出し部から、10 cm \times 10 cmに切り出された各試料について、85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が7%以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

この要件(8)は、特に、「タテヒケ」と呼ばれる外観不良を起さないフィルムについての要件である。ここで、タテヒケとは、収縮後のラベルの長さが不揃いになることで、ペットボトル等に被覆収縮させた後のラベルの上端縁が下向きに湾曲するラインを描いたり、下端縁が上向きに湾曲ラインを描いたりする外観不良をいう。

この最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率(直交方向熱収縮率)が7%を超えると、タテヒケによる外観不良が発生しやすい。より好ましい直交方向熱収縮率は6%以下、さらに好ましくは5%以下である。

また、1本の熱収縮性フィルムロールの最大収縮方向に直交方向熱収縮率の変動を、直交方向熱収縮率の平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収めることで、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程でのタテヒケのばらつきに

よる外観不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。直交方向熱収縮率の変動度合いは、平均熱収縮率の $\pm 1.8\%$ 以内であることがより好ましく、 $\pm 1.5\%$ 以内がさらに好ましく、 $\pm 1\%$ 以内が最も好ましい。

要件(1)に加えて、上記要件(6)～(8)のいずれかを満足する長尺フィルムは、フィルムの熱収縮挙動の変動が小さいので、熱収縮工程における収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生頻度が非常に小さくなる。フィルムが、要件(1)と共に、要件(6)または(7)と、要件(8)とを満足することがより好ましく、要件(6)～(8)のいずれも満足するフィルムであることがさらに好ましい。

また、フィルム組成の変動が小さいことが、熱収縮挙動の変動を抑えるためには好ましいので、要件(1)と共に、前記要件(2)～(5)のいずれかと、上記要件(6)～(8)のいずれかを満足するフィルムがより好ましい。また、要件(1)と、要件(2)～(5)のうちの2要件以上と、要件(6)～(8)の2要件以上を満足するフィルムがさらに好ましく、要件(1)～(8)の全てを満足するフィルムが最も好ましい。

次に、全長に亘って均一な組成や熱収縮挙動を示す長尺フィルムの好ましい製造方法を説明する。

一般に、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮特性と強度等を両立させる観点から、2種以上の種類・組成の異なるポリマーをブレンドしたり、共重合モノマー成分を複数にする等して、主たる構成ユニット以外に副次的構成ユニットを原料ポリマー中に導入して、得られるフィルムの特性を変化させる手法が採用されている。このとき、1以上の副次的構成ユニットをフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリマーを単独使用する方式と、異なる種類のホモポリマーあるいは共重合ポリマーをブレンドする方式がある。

共重合ポリマーを単独使用する方式では、ロールに巻回された長尺フィルムにおいてフィルム組成の変動はほとんど起こらないため、少なくとも本発明の要件(2)～(5)を満足するフィルムロールは得られやすいが、延伸条件によって熱収縮挙動がばらつくことがあり、(6)～(8)の要件を満足するフィルムロールは得られない。

一方、ブレンド方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、工業的には広く行われている。そして、このようなポリマーブレンドの場合に、1本のロールに巻かれるフィルムの組成変動や物性変動が大きくなることが見出されているため、本発明で規定する各要件を満足するフィルムロールを得るには、下記の手法を用いることが好ましい。

(i) チップ形状の均一化

ブレンド方式では、通常、組成の異なる複数の原料ポリマーチップをホッパ内でブレンドした後、押出機内へチップ混合物を導入し、ポリマーを熔融混練して押出して、フィルム化する。例えば、原料となるポリマーが3種類ある場合、3個のホッパにそれぞれのポリマーチップを連続式あるいは間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には、押出機直前あるいは直上のホッパ（便宜上「最終ホッパ」という）で3種類のポリマーチップを混ぜながら、押出機の押出量に合わせて原料チップを定量的に押出機に供給してフィルムを形成するのである。ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合と残量が少なくなった場合に、最終ホッパから押出機へと供給されるチップの組成が異なってくるという原料偏析の現象が発生していることが本発明者等によって見出された。この問題は、各種ポリマーチップの形状あるいは比重が異なっている場合、特に、顕著に現れる。その結果、長尺フィルムのポリマー組成が変動してしまうのである。

従って、使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する際に、前記各要件を満足するようなフィルム物性の変動の少ないフィルムを得るためには、フィルムを構成するポリマーの組成変動を低減する手段として、使用する複数種のポリマーチップの形状を合わせて、最終ホッパ内での原料偏析現象を抑止することが好ましい。

ポリエステルフィルムの原料チップを製造するには、通常、重合後、熔融状態のポリマーを重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットする方法が採用されている。このため、ポリエステルのチップは、通常、

断面が楕円形の楕円柱状となる。このとき、使用量の最も多いポリマーチップに混合される他のポリマーの原料チップとして、使用量の最も多いポリマーの原料チップの断面楕円の平均長径 (mm)、平均短径 (mm) および平均チップ長さ (mm) に対して、それぞれ $\pm 20\%$ 以内の範囲であるものを用いれば、上記原料偏析を低減させ得ることを突き止めた。これらの平均値がそれぞれ $\pm 15\%$ 以内の範囲のものを用いることがより好ましい。

チップの大きさに違いがあると、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは先に落下し易いため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなって、これが原料偏析の原因になるのである。しかし、上記範囲内のチップを用いることで、これらの原料偏析を低減させることができ、フィルム組成の均一な長尺フィルムを得ることができる。

(ii) ホッパ形状の適正化

フィルムを得るに当たっては押出機が用いられるが、最終ホッパ形状の適正化も、組成が均一な長尺フィルムを得るための好ましい手段である。すなわち、漏斗状ホッパの傾斜角が 65° より小さいと、小さいチップのみが先に落下してしまって、原料偏析の原因になるからである。傾斜角が 65° 以上のホッパを用いることで、大きいチップも小さいチップと同様に落とし易くすることができ、内容物 (チップ) の上端部が水平面を保ちつつホッパ内を下降していくため、原料偏析の低減に役立つ。より好ましい傾斜角は 70° 以上である。なお、ホッパの傾斜角とは、漏斗状の斜辺と、水平な線分との間の角度である。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用してもよく、この場合、いずれのホッパにおいても、傾斜角を 65° 以上、より好ましくは 70° 以上とするとよい。

(iii) ホッパ容量の適正化

ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、ホッパの容量を適正化することも好ましい手段である。ホッパの適正な容量としては、押出機の1時間当たりの吐出量の $15\sim 120$ 質量%の範囲内である。この吐出量の 15 質量%程度以上の容量がホッパにないと原料の安定供給が難しいこと、また大きすぎるホッパでは、原料チップ混合物が長時間に亘ってホッパ内に留まることとなって、その間にチップの偏析が生じ

るおそれがあること、等が、ホッパ容量を上記範囲内とする理由である。ホッパの容量は押出機の1時間当たりの吐出量の20～100質量%の範囲内がより好ましい。

(iv)微粉体の低減

組成が均一な長尺フィルムを得るためには、使用する原料チップの削れ等により発生する微粉体の比率を低減することも好ましい手段である。微粉体が原料偏析の発生を助長するので、工程内で発生する微粉体を除去して、ホッパ内に含まれる微粉体の比率を低減することが好ましい。含まれる微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、原料100質量%中、1質量%以内に制御することが好ましく、0.5質量%以内に制御することがさらに好ましい。具体的には、ストランドカッターでチップを製造した後に、篩を通す方法、原料チップを空送等する場合にサイクロン式エアフィルタを通す方法等により、微粉体を除去すればよい。

(v)延伸工程におけるフィルムの表面温度の均一化

長尺フィルムの熱収縮挙動を変動させる要因には、前述のフィルムを構成するポリマー成分の組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程変動も挙げられる。すなわち、長尺フィルムの熱収縮率変動を低減するには、フィルムを延伸する工程での温度変動を抑止して、フィルムの表面温度の変動幅をできるだけ低減することが好ましい。

ポリエステルフィルムの場合、テンターを用いて横方向に1軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等がある。特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することは、熱収縮挙動の均一化のための好ましい手段である。平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。

予備加熱工程と延伸工程と延伸後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率（最大収縮方向および直交方向）や最大熱収縮応力値の変動に大きく影響を及ぼす。従って、これらの工程でのフィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化する。もちろん、緩和処理や再延伸処理工程においても、フィルムの表面温度の変動幅が小さいことが好ましい。

フィルム表面温度の変動を小さくするには、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に500 kPa以下(5 kgf/cm²以下)の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備等を用いるとよい。

任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅とは、例えば延伸工程に入ってから2 m経過したところで、フィルム製造中、連続的にフィルム表面温度を、例えば赤外式の非接触表面温度計で測定した場合の変動幅をいう。1ロール分のフィルム製造が終了した時点で、平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度±1℃以内であれば、フィルムの定常領域の全長に亘って同条件で延伸されていることとなり、熱収縮挙動の変動も小さくなる。

長尺フィルムの組成を均一化するだけであれば、上記手段(i)～(iv)のいずれかを採用すればよい。4つの手段のうち2つ以上を併用することがより好ましく、(i)～(iv)の全てを採用することがさらに好ましい。従って、手段(iv)によって微粉体を低減し、手段(i)に規定されるサイズの原料チップを用い、手段(ii)の傾斜角が65°以上で、かつ容量が手段(iii)を満足するホッパを用いて、各原料チップを混合した後、連続的に押出機へ定量供給し、吐出量を制御しながら、フィルムを製膜することが望ましい。また、原料チップは予め混合した後、いくつかの中間(緩衝)ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機に供給してもよい。複数種の原料チップを混合する際には、原料チップを連続的に定量供給できる装置を用いてホッパ内で混合する方法、あるいは、ブレンダー等を使用して事前に混合する方法等があるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように、原料チップサイズ等に留意することが好ましい。

長尺フィルムの熱収縮挙動の変動を抑えるためには、上記手段(i)～(iv)に加え、さらに、上記手段(v)を採用することが好ましい。

具体的なポリエステルフィルムの製造例を説明する。まず、手段(i)を満足する大きさに制御した原料チップを、ホッパドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度でフィルム状に押出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料をベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法等、既存のどの方法を

採用しても構わない。押出し後は、キャストイングロールで冷却して（急冷）未延伸フィルムを得る。なお、この「未延伸フィルム」には、フィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれるものとする。

この未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロール等による冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取って、その後行ってもよい。

本発明の目的を達成するには、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上実用的であるので、以下、主収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を 90° 変える等、通常の操作に準じて延伸することができる。

また、目的とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンター等を用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が 0.0013 カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

横方向の延伸は、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で、 $2.3 \sim 7.3$ 倍、好ましくは $2.5 \sim 6.0$ 倍に延伸する。その後、 $60^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で、 $0 \sim 15\%$ の伸張あるいは $0 \sim 15\%$ の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度でさらに熱処理をして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。この横延伸工程においては、前記したようにフィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。

延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に 1.0 倍 ~ 4.0 倍、好ましくは 1.1 倍 ~ 2.0 倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 0.0009 カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上とすることが好ましい。 $0.0013 \sim 0.0020$ カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ がより好ましい。

本発明のフィルムロールでは、熱収縮工程において、低温から高温までの幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を有し、特に比較的低温域においても収縮斑、白化、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができることから、ポリエステル系樹脂から製造されるフィルムを採用する。

ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、これらのエステル形成性誘導体の1種以上を用い、多価アルコール成分と重縮合した公知の（共重合）ポリエステルを用いることができる。芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。また脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。また、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸が好ましい。また、エステル形成性誘導体としては、ジアルキルエステル、ジアリールエステル、酸ハライド等の誘導体が挙げられる。

多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等のアルキレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリ

セリン、ペンタエリスリトール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。また、ポリエステル合成には、 ϵ -カプロラクトンも使用可能である。

ポリエステルの主たる構成ユニットは、フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を考慮すれば、エチレンテレフタレートユニットが好ましい。

一方、副次的構成ユニットとしては、プロピレングリコールを多価アルコール成分とするユニット、イソフタル酸を多価カルボン酸成分とするユニット等のエチレンテレフタレートユニット以外のユニットがいずれも選択可能である。しかし、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸からなるユニット、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニット、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットのいずれかが好ましいものとして挙げられる。これらの副次的構成ユニットがポリエステルに含まれることによって、良好な溶剤接着性が発現すると共に、低温から高温までの幅広い温度域における熱収縮性が確保でき、美しい収縮仕上がりを得ることができる。特に、1, 4-シクロヘキサンジメタノールやネオペンチルグリコールはポリエステルの非晶化作用に優れ、熱収縮性を高めることができる。従って、最多副次的構成ユニットは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸からなるユニットかネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニットが最も好ましい。これらのユニットを同量として、最多副次的構成ユニットを2種類としてもよい。

また、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットは、フィルムのガラス転移温度を低下させるため低温での熱収縮性の発現に役立つが、あまり多過ぎるとフィルム強度等が低下することがあるので、最多副次的構成ユニットとするよりも、第2副次的構成ユニットとすることが好ましい。

上記好適組成のポリエステルフィルムを得るためには、例えば、

(i) ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレートを組み合わせる、

(ii) ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるホモポリエステルの組み合わせる、

(iii) ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ポリブチレンテレフタレート (1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸とからなるホモポリエステル) を組み合わせる、

(iv) 上記 4 種類のホモポリエステルを組み合わせる、

(v) PET と、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノールおよび 1, 4-ブタンジオールよりなる群から選択される 1 種以上のジオールからなる混合ジオール成分 (必要によりエチレングリコールも加えてもよい) とテレフタル酸とからなる共重合ポリエステルとを組み合わせる、

等の方法が採用できる。すなわち、ホモポリエステルまたは共重合ポリエステルのチップをそれぞれ製造して、上記組み合わせ例に従って、チップを混合すればよい。なお、異なる組成のホモポリエステル同士、あるいはホモポリエステルと共重合ポリエステルとを混合しても、相溶性が悪いために起こるフィルムの白化等の問題は起こらない。これは、押出機内での熔融混練工程で原料ポリエステルがかなり加熱されるため、それぞれのポリエスタルの間でエステル交換反応が起こり、押出機から押し出されるときには、同じような組成の共重合ポリエステルの混合物に変性してしまうからである。このことは、フィルムの Tg を示すピークが一つしか観察されないことから確認されている。

ポリエステルは常法により熔融重合することによって製造できるが、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、多価カルボン酸のジメチルエステル体と多価アルコール成分をエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして 0.3 ~ 1.3 dl/g のものが好ましい。

ポリエステルには、着色やゲル発生等の不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等の Mg 塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等の Ca 塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等の Mn 塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の Zn 塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等の Co 塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして 30

0 ppm (質量基準、以下同じ) 以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体を燐 (P) 換算で 200 ppm 以下、添加してもよい。

上記重合触媒以外の金属イオンの総量がポリエステルに対し 300 ppm、また P 量が 200 ppm を超えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリマーの耐熱性や耐加水分解性が著しく低下するため好ましくない。

このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総 P 量 (P) と総金属イオン量 (M) との質量比 (P/M) は、0.4~1.0 であることが好ましい。質量比 (P/M) が 0.4 未満または 1.0 を超える場合には、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入することがあるため好ましくない。

上記金属イオンおよびリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の微粒子を添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

本発明における熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、幅 0.2 m 以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取りコア (芯) に長さ 300 m 以上巻取ったものであることが好ましい。幅が 0.2 m に満たないフィルムのロールは、工業的に利用価値の低いものであり、また、長さ 300 m に満たないフィルムロールは、フィルムの巻長が少ないために、フィルムの全長に亘る組成や熱収縮挙動の変動が小さくなるので、本発明の効果が発現しにくくなる。熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの幅は 0.3 m 以上がより好ましく、0.4 m 以上がさらに好ましい。また、ロールに巻回される熱収縮性ポリエステル系フィルムの長さは 400 m 以上がより好ましく、500 m 以上がさらに好ましい。

フィルムロールの幅および巻長の上限は特に制限されるものではないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅 1.5 m 以下、巻長はフィルム厚み 45 μ m の場合に 6000 m 以下が好ましい。また、巻取りコアとしては、通常、3 インチ、6 インチ、

8インチ等のプラスチックコア、金属製コアあるいは紙管を使用することができる。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～200 μ mが好ましく、20～100 μ mがさらに好ましい。

実施例

以下、以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

(1) 定常領域の確認と試料切り出し部の設定

後述する実施例および比較例で得られた長さ1000mのフィルムが巻回されたフィルムロールについて、フィルムの第2端部（巻き終り部）から20m間隔で5点試料を切出し、フィルムの第1端部（巻き始め部）から200m内側の部分から前記第1端部に向けて20m間隔で5点の試料を切出し、これら試料の最大収縮方向の熱収縮率（後述）を測定した。各試料の熱収縮率は、20%以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

また溶剤接着強度測定以外の測定においては、1番目の試料切り出し部をフィルムの第2端部（巻き終わりから0m）とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第1端部（巻き始めから0m）とし、全部で11箇所の試料切り出し部から試料を採取した。各物性測定においては、各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした。

(2) 最多副次的構成ユニットの含有率（モル%）

各試料を、クロロホルムD（ユーリソップ社製）とトリフルオロ酢酸D1（ユーリソップ社製）を10：1（体積比）で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR（「GEMINI-200」；Varian社製）を用いて、温度23℃、積算

回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定した。NMR測定では、所定のプロトンのピーク強度を算出して、多価アルコール成分100モル%中のネオペンチルグリコール量、1,4-シクロヘキサジメタノール量または1,4-ブタンジオール量、あるいはイソフタル酸量を測定することで、全構成ユニット100モル%中の最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)を測定した。

表2には各構成ユニットの理論計算値を示した。また、表3において、平均値(A)は測定した試料全ての最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)の平均値を、最大値(Bmax)は各切り出し部の試料のうちの含有率の最大値を、最小値(Bmin)は各切り出し部の試料の含有率の最小値をそれぞれ示し、平均値との差も示した。

(3) 第2副次的構成ユニットの含有率(モル%)

最多副次的構成ユニットの含有率と同様にして測定した。結果を表4に示した。

(4) 溶剤接着強度

フィルムロールのフィルムを全長に亘って幅273mmにスリットして、再びロール状に巻回し、温度 $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $85 \pm 2\%$ に制御した環境内に250時間保管した。続いて、これに東洋インキ製造社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷した後、チューブ成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを $2 \pm 1\text{mm}$ 幅で塗布し(塗布量: $3.0 \pm 0.3\text{g/mm}^2$)、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工した(加工速度: 80mm/分)。このチューブを平らに潰した状態で巻き取ってロール状とした。

上記のチューブロールから、試料を切り出す。1番目の試料切り出し部は、チューブの巻き終わり部分(巻き終わりから0m)とする。また、最終の切り出し部は、チューブの巻き始め部分(巻き始めから0m)とし、全部で11試料採取した。各試料切り出し部から得たチューブ状試料を、接着箇所が中央になるように切り開いて、フィルム状試料とした。このフィルム状試料から、長さ100mm、幅15mmのフィルム状試験片($n=10$)を切り出して、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機(ボールドウィン社製「STM-T」)に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度 23°C 、引張速度 200mm/分 の条件で引張試験を行い、接着部分の剥離強度を測定し、これを溶剤接着

強度とした。結果を表5に示した。

(5) ガラス転移温度

試料 $10 \pm 1 \text{ mg}$ を温度 300°C で2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、セイコー電子工業（株）製のDSC装置（型式：DSC220）を用いて、温度 -40°C から 300°C まで速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、DSC曲線を測定し、ガラス転移温度（ $^\circ\text{C}$ ）を求めた。ガラス転移温度（ T_g ）は、前記DSC曲線における吸熱開始カーブの前後に引いた接線の交点とした。結果を表6に示した。

(6) 最大収縮方向の熱収縮率

フィルムを長手方向およびその直交方向に沿うように $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の正方形に裁断し、 $85^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた。

$$\text{熱収縮率}(\%) = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。結果を表7に示した。

(7) 収縮仕上がり性

(4) で作成したチューブのうち、溶剤接着強度測定に用いなかった部分のチューブを全量裁断して、熱収縮性フィルムラベルを作成した。0.9L角形ペットボトルに熱収縮性フィルムラベルを装着して、フジ・アステック社製のスチームトンネル（型式：SH-1500-L）に、トンネル通過時間10秒、1ゾーン温度/2ゾーン温度 $= 80^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$ の条件で作成したラベル全量を通過させ、収縮仕上がり性を目視で判定した。収縮仕上がり性は5段階評価で行い、5：仕上がり性最良、4：仕上がり性良、3：欠点少し有り（2ヶ所以内）、2：欠点有り（3～5ヶ所）、1：欠点多い（6ヶ所以上）、として、4以上を合格レベル、3以下のものを不良とし、下記式に従って収縮仕上がり不良率（%）を求めた。ここで欠点とは、シワ、ラベル端部折れ込み、色斑、収縮不足である。結果を表7に併記した。

$$\text{収縮仕上がり不良率} = 100 \times \text{不良サンプル数} \div \text{全サンプル数}$$

(8) 最大熱収縮応力値

最大収縮方向の長さが 200 mm 、幅 20 mm の試料を用意し、熱風式加熱炉を備

えた引張試験機（東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内を90℃に加熱しておき、送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は100mm（一定）とする。加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風（90℃、吹き出し速度5m/s）を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とした。結果を表8に示した。

（9）最大収縮方向の直交方向の熱収縮率

（6）の最大収縮方向の熱収縮率の測定において、最大収縮方向に直交する方向においても熱収縮率を求めた。結果を表9に示した。

合成例1（ポリエステルの合成）

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%と、ジオール成分として、エチレングリコール（EG）68モル%とネオペンチルグリコール（NPG）32モル%を、多価アルコールがモル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル%（酸成分に対して）と、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.025モル%（酸成分に対して）を添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280℃で26.7Paの減圧条件下で重縮合反応を行った。得られたポリエステルを熔融状態で重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷し、その後、ストランドカッターでカットして、原料チップAを得た。またカット条件を変えて、比較例用の少し小さいチップを作成した。これを原料チップBとした。チップAおよびチップBの極限粘度は、0.70dl/gであった。

なお、極限粘度は、チップ0.1gを精秤し、25mlのフェノール/テトラクロロエタン=3/2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1℃で測定した。極限粘度 $[\eta]$ は、下式（Huggins式）によって求められる。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

ここで、 η_{sp} : 比粘度、 t_0 : オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 t : オストワルド粘度計を用いたフィルム溶液の落下時間、 C : フィルム溶液の濃度である。
 なお、実際の測定では、Huggins式において $k=0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出した。

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

ここで、 η_r : 相対粘度である。

合成例 2

合成例 1 と同様な方法により、表 1 に示す仕込み組成で、ポリエステル原料チップ C～L を得た。チップ F とチップ G は同じポリエステルでチップのカット条件を変えたものである。チップ G が比較例用のすこし小さいチップである。また、表中、CHDM は 1, 4-シクロヘキサジメタノールで、BD は 1, 4-ブタンジオール、DEG はジエチレングリコールの略記である。それぞれのポリエステルの極限粘度は、チップ C が 0.72 dl/g、チップ D が 1.20 dl/g、チップ E が 1.20 dl/g、チップ F と G が 0.80 dl/g、チップ H が 0.72 dl/g、チップ I が 1.20 dl/g、チップ J が 0.79 dl/g、チップ K が 0.75 dl/g、

チップLが0.70dl/gであった。

実施例1および実施例6

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップAを60質量%、チップDを25質量%および15質量%のチップEを、押出機直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。フィルムの原料ポリエステルの構成ユニットの内訳(理論含有率)を表2に示した。表2中、TPAはテレフタル酸である。ホッパは、原料チップが150kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgであった。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分することで、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、105℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に78℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000m以上に亘って連続的に製膜した。ここで、実施例1においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、実施例6においては、フィルム表面温度の変動幅を、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.4℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。なお、フィルムの表面温度は、赤外式の非接触表面温度計を用いて測定した(以下の実施例、比較例でも同じ)。

得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例1についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例1および実施例6についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

実施例2および実施例7

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、75質量%のチップCと、10質量%のチップDおよび15質量%のチップEを、押出機直

上のホッパに定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μ mの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgであった。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分することで、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に80℃で4.0倍延伸し、続いて83℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例2では、予熱工程で平均温度 \pm 1.0℃、延伸工程で平均温度 \pm 2.5℃、熱処理工程で平均温度 \pm 2.0℃の範囲内であった。また、実施例7では、予熱工程で平均温度 \pm 0.6℃、延伸工程で平均温度 \pm 0.5℃、熱処理工程で平均温度 \pm 0.8℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例2についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例2および実施例7についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

実施例3および実施例8

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップFを75質量%、チップHを10質量%および15質量%のチップIを、押出機直上のホッパに定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μ mの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgである。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に82℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μ mの熱

収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例3では、予熱工程で平均温度 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。また、実施例8では、予熱工程で平均温度 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例3についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例3および実施例8についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

実施例4および実施例9

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップFを54質量%、チップHを36質量%および10質量%のチップIを、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、 280°C で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ $180\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgである。また、ホッパの傾斜角は 70° であった。

上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、 100°C で10秒間予熱した後、テンターで横方向に 82°C で4.0倍延伸し、続いて 83°C で10秒間熱処理を行って、厚さ $45\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例4では、予熱工程で平均温度 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。また、実施例9では、予熱工程で平均温度 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。実施例4についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例4

および実施例 9 についてのフィルムの物性値 (5) ~ (9) については表 6 ~ 9 に示した。

実施例 5 および実施例 10

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 1 に示したように、チップ J を 69 質量%、チップ K を 6 質量% および 25 質量% のチップ L を、押出機直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 180 μ m の未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表 2 の通りである。ホッパは、原料チップが 150 kg 入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1 時間あたり 400 kg である。また、ホッパの傾斜角は 75° であった。上記フィルムの冷却は、押出機とキャストイングロールとの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加して、静電的にフィルムをロールに密着させることにより行った。

上記未延伸フィルムを長さ方向に 2 等分し、2 本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、98℃で 15 秒間予熱した後、テンターを用いて横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、その後 80℃で 10 秒間熱処理して、厚さ 45 μ m の熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ 1000 m 以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例 5 では、予熱工程で平均温度 ± 1.0 ℃、延伸工程で平均温度 ± 2.5 ℃、熱処理工程で平均温度 ± 2.5 ℃の範囲内であった。また、実施例 10 では、予熱工程で平均温度 ± 0.5 ℃、延伸工程で平均温度 ± 0.5 ℃、熱処理工程で平均温度 ± 0.6 ℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅 0.5 m、長さ 1000 m にスリットして、3 インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。実施例 5 についてのフィルムロールのフィルムの物性値 (1) ~ (4) については表 3 ~ 5 に、実施例 5 および実施例 10 についてのフィルムの物性値 (5) ~ (9) については表 6 ~ 9 に示した。

比較例 1

表 1 に示した配合、すなわち、チップ B 60 質量%、チップ D 25 質量%、チップ

E 15 質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを4個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目、4個目（最終ホッパ）の各ホッパへと移動させたこと以外は、実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回された熱収縮性フィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表3～9に示す。

比較例 2

チップBとチップDを60:25（質量比）で事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを5個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、4個目のホッパへと次々と移動させた。押出機直上の5個目のホッパに、上記チップ混合物とチップEが85:15となるように定量フィーダーを使用して連続的に別供給しながらホッパ内で混合した。その後は実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回されたフィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表3～9に示す。

比較例 3

表1に示した配合、すなわち、チップG 75 質量%、チップH 10 質量%および15 質量%のチップI %を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）へと移動させたこと以外は、実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表3～9に示す。

比較例 4

表1に示した配合において、75 質量%のチップGと10 質量%のチップHを予備乾燥した後、混合し、原料チップが400kg入り、傾斜角が60°である同一形状のホッパを4個直列に並べ、一番上流のホッパにこの混合物を入れた。4個目の最終ホッパへ、この混合物が85 質量%、チップIが15 質量%となるように定量フィー

ダーで別々に供給して最終ホッパ内で混合した。後は、実施例 1 と同様にして、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムが 1000 m 巻回されたフィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表 3 ～ 9 に示す。

表1

	ポリエステル仕込み組成(モル%)				形状(平均値)(mm)		チップ混合比(質量%)									
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			断面 長さ	断面 短径	断面 短径	実施例								比較例
		EG	NPG	CHDM				1,6	2,7	3,8	4,9	5,10	1	2	3	4
チップA	DMT	100	68	32	—	3.5	2.7	3.9	60	—	—	—	—	—	—	—
チップB	100	68	32	—	—	2.9	2.5	2.0	—	—	—	—	60	60	—	—
チップC	100	64	—	36	—	3.7	2.8	3.9	—	75	—	—	—	—	—	—
チップD	100	100	—	—	—	3.7	2.6	3.7	25	10	—	—	25	25	—	—
チップE	100	—	—	—	100	3.6	2.9	3.6	15	15	—	—	15	15	—	—
チップF	100	68	—	32	—	3.5	2.7	3.8	—	75	54	—	—	—	—	—
チップG	100	68	—	32	—	2.9	2.4	1.9	—	—	—	—	—	—	75	75
チップH	100	100	—	—	—	3.7	2.8	3.9	—	—	10	36	—	—	10	10
チップI	100	—	—	—	100	3.7	2.6	3.7	—	15	10	—	—	—	15	15
チップJ	100	68	—	32	—	3.8	2.6	3.8	—	—	—	69	—	—	—	—
チップK	100	100	—	—	—	3.9	2.7	3.8	—	—	—	6	—	—	—	—
チップL	100	—	—	—	100	3.6	2.8	3.6	—	—	—	25	—	—	—	—

表2

	各構成ユニットの理論含有率(モル%)			
	TPA+EG	TPA+NPG	TPA+CHDM	TPA+BD
実施例1	67.9	18.1	—	14.0
実施例2	59.8	—	25.8	14.4
実施例3	62.6	—	23.1	14.3
実施例4	73.8	—	16.6	9.6
実施例5	52.9	—	23.2	23.9
比較例1	67.9	18.1	—	14.0
比較例2	67.9	18.1	—	14.0
比較例3	62.6	—	23.1	14.3
比較例4	62.6	—	23.1	14.3

表3

	最多副次的構成ユニット とその理論含有率 (モル%)		最多副次的構成ユニット含有率(モル%)				
			平均値 (A)	最大値 (Bmax)	最小値 (Bmin)	Bmax-A	A-Bmin
実施例1	TPA+NPG	18.1	18.0	18.8	17.4	0.8	0.6
実施例2	TPA+CHDM	25.8	26.6	27.8	25.6	1.2	1.0
実施例3	TPA+CHDM	23.1	25.3	25.9	24.8	0.6	0.5
実施例4	TPA+CHDM	16.6	18.0	18.4	17.6	0.4	0.4
実施例5	TPA+BD	23.9	24.2	25.1	23.6	0.9	0.6
比較例1	TPA+NPG	18.1	18.2	22.6	14.0	4.6	4.2
比較例2	TPA+NPG	18.1	18.0	22.6	15.0	4.2	3.0
比較例3	TPA+CHDM	23.1	25.0	27.5	22.7	2.5	2.3
比較例4	TPA+CHDM	23.1	25.1	27.3	23.2	2.2	1.9

表4

	第2副次的構成ユニット とその理論含有率(%)		第2副次的構成ユニット含有率(モル%)				
			平均値 (C)	最大値 (Dmax)	最小値 (Dmin)	Dmax-C	C-Dmin
実施例1	TPA+BD	14.0	13.7	14.4	13.1	0.7	0.6
実施例2	TPA+BD	14.4	14.0	14.9	13.2	0.9	0.8
実施例3	TPA+BD	14.3	13.8	14.6	13.2	0.8	0.6
実施例4	TPA+BD	9.6	9.5	10.1	9.0	0.6	0.5
実施例5	TPA+CHDM	23.2	23.0	23.8	22.3	0.8	0.7
比較例1	TPA+BD	14.0	13.8	17.6	10.6	3.8	3.2
比較例2	TPA+BD	14.0	13.7	17.1	10.7	3.4	3.0
比較例3	TPA+BD	14.3	14.1	16.4	12.1	2.3	2.0
比較例4	TPA+BD	14.3	14.1	16.2	12.4	2.1	1.7

表5

	溶剤接着強度(N/15mm)				
	平均値 (E)	最大値 (Fmax)	最小値 (Fmin)	Fmax-E	E-Fmin
実施例1	4.1	4.6	3.7	0.5	0.4
実施例2	4.3	5.0	3.9	0.7	0.4
実施例3	4.4	5.0	3.9	0.6	0.5
実施例4	4.0	4.3	3.7	0.3	0.3
実施例5	4.5	5.1	4.0	0.6	0.5
比較例1	4.3	6.4	1.9	2.1	2.4
比較例2	4.2	6.0	2.0	1.8	2.2
比較例3	4.1	6.0	1.8	1.9	2.3
比較例4	3.9	5.6	1.8	1.7	2.1

表6

	ガラス転移温度(°C)				
	平均値 (G)	最大値 (Hmax)	最小値 (Hmin)	Hmax-G	G-Hmin
実施例1	65	66	64	1	1
実施例2	65	66	64	1	1
実施例3	67	69	66	2	1
実施例4	68	69	67	1	1
実施例5	62	63	61	1	1
比較例1	65	68	60	3	5
比較例2	65	68	60	3	5
比較例3	67	71	62	4	5
比較例4	68	71	63	3	5

表7

	最大収縮方向の熱収縮率(%)					収縮仕上 がり性
	平均値 (I)	最大値 (Jmax)	最小値 (Jmin)	Jmax-I	I-Jmin	
実施例1	53.7	56.9	50.8	3.2	2.9	0.2
実施例2	57.1	59.8	54.5	2.7	2.6	0.1
実施例3	57.7	60.7	54.5	3.0	3.2	0.2
実施例4	53.8	56.7	50.8	2.9	3.0	0.1
実施例5	67.7	70.5	64.6	2.8	3.1	0.1
比較例1	51.2	54.8	45.0	3.6	6.2	9.2
比較例2	51.5	55.0	46.3	3.5	5.2	6.5
比較例3	56.0	59.7	50.9	3.7	5.1	8.1
比較例4	56.8	60.6	51.3	3.8	5.5	5.9
実施例6	53.5	54.6	52.7	1.1	0.8	0
実施例7	57.0	57.8	56.1	0.8	0.9	0
実施例8	57.5	58.7	56.1	1.2	1.4	0
実施例9	54.0	55.3	52.5	1.3	1.5	0
実施例10	67.5	68.7	66.6	1.2	0.9	0

表8

	最大熱収縮応力値(MPa)				
	平均値 (K)	最大値 (Lmax)	最小値 (Lmin)	Lmax-K	K-Lmin
実施例1	7.8	8.4	7.4	0.6	0.4
実施例2	8.0	8.5	7.5	0.5	0.5
実施例3	8.2	8.6	7.5	0.4	0.7
実施例4	8.3	8.9	7.7	0.6	0.6
実施例5	7.1	7.8	6.3	0.7	0.8
比較例1	7.9	9.0	6.9	1.1	1.0
比較例2	8.0	8.9	7.0	0.9	1.0
比較例3	7.8	8.8	7.1	1.0	0.7
比較例4	8.0	9.1	7.4	1.1	0.6
実施例6	7.9	8.2	7.7	0.3	0.2
実施例7	8.1	8.3	7.8	0.2	0.3
実施例8	8.0	8.4	7.7	0.4	0.3
実施例9	8.4	8.8	8.0	0.4	0.4
実施例10	6.9	7.2	6.5	0.3	0.4

表9

	直交方向の熱収縮率(%)				
	平均値 (M)	最大値 (Nmax)	最小値 (Nmin)	Nmax-M	M-Nmin
実施例1	3.8	5.1	2.4	1.3	1.4
実施例2	3.5	5.0	2.3	1.5	1.2
実施例3	3.4	4.6	2.1	1.2	1.3
実施例4	4.2	5.6	3.1	1.4	1.1
実施例5	2.2	3.6	1.2	1.4	1.0
比較例1	3.9	6.4	2.0	2.5	1.9
比較例2	3.6	5.9	1.7	2.3	1.9
比較例3	3.2	5.2	1.2	2.0	2.0
比較例4	4.0	5.9	1.9	1.9	2.1
実施例6	3.7	4.5	3.2	0.8	0.5
実施例7	3.6	4.1	3.3	0.5	0.3
実施例8	3.5	4.1	3.1	0.6	0.4
実施例9	4.1	4.8	3.6	0.7	0.5
実施例10	2.0	2.5	1.5	0.5	0.5

表1～表9から明らかなように、比較例用の小さいチップBまたはGを用い、ホッパを複数経由してフィルムを製造した比較例では、原料偏析が起こり、フィルム組成や物性がばらついていることがわかる。その結果、収縮仕上がり性の不良率が高くなっていた。一方、実施例では、サイズのそろったチップを使用したため、原料偏析が起こらず、フィルムの組成のばらつきは認められなかった。また、延伸工程でのフィルムの表面温度を精密制御した実施例6～10では、熱収縮挙動の変動も極めて小さくなっていることが確認できた。

実施例 11

ジカルボン酸成分として、ジメチルテレフタレート 78 モル%と、ジメチルイソフタレート 22 モル%とを用い、ジオール成分として、エチレングリコール 100 モル%を用いた以外は、合成例 1 と同様にしてエステル交換反応と重縮合反応を行った。得られたポリエステルから、合成例 1 と同様にして、チップ M を得た。このチップ M の断面長径の平均値は 3.5 mm、断面短径の平均値は 2.8 mm、チップ長さの平均値は 3.9 mm であった。また、このポリエステルの極限粘度は 0.70 dl/g であった。

上記チップ M を 72 質量%、チップ D を 28 質量%用いて、実施例 1 と同様にして熱収縮性フィルムロールを製造した。このフィルムの構成ユニットの理論含有率は、TPA + EG が 84.2 モル%、IPA (イソフタル酸) + EG が 15.8 モル%である。

フィルムロールから (1) に記載したとおりにして、試料を切り出し、IPA + EG ユニット (最多副次的構成ユニット) の含有率を測定したところ、平均値 (A) は 16.0 モル%、最大値 (Bmax) が 16.5 モル%、最小値 (Bmin) が 15.6 モル%、 $B_{\max} - A$ が 0.5 モル%、 $A - B_{\min}$ が 0.4 モル%であり、ばらつきが小さいことが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムロールに巻回された長尺のフィルムの組成や物性変動が少ないため、溶剤接着工程での不良や、熱収縮工程での収縮不足、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケ等の発生による不良の発生が極めて少ない。また、本発明の熱収縮性フィルムロールの製造方法は、容易に長尺フィルムのポリマー組成の変動や熱収縮挙動率の変動を小さくすることができ、工業生産上において非常に有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件（1）および（2）を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

（1）上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である、

（2）上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件（1）における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

2. 上記主たる構成ユニットがエチレンテレフタレートユニットであり、上記最多副次的構成ユニットが、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニットか、または1,4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニットである請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

3. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件（1）を満足すると共に、下記要件（3）を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(3) 上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中5モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

4. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(4)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(4) フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムを、適宜長さ方向にスリットし、スリットされたフィルムの両側縁を重ねて1, 3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりの内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めの内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっている。

5. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(5)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(5) 請求項1の要件(1)に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度がこの平均値の $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以内の範囲に収まっている。

6. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(6)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(6) 請求項1の要件(1)に記載の最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試料の熱収縮率が、この平均値の $\pm 5\%$ 以内の範囲に収まっている。

7. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(7)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(7) 請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度 90°C 、吹き出し速度 5 m/秒 の熱風中、試料幅 20 mm 、チャック間距離 100 mm の条件で測定したとき、全ての試料の最大熱収縮応力値が 3.0 MPa 以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の $\pm 1.0\text{ MPa}$ 以内の範囲に収まっている。

8. 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(8)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(8) 請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切り出された各試料について、 85°C の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで 25°C の水中に10秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が 7% 以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収まっ

ている。

9. 幅0.2m以上、長さ300m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻き取られている請求項1～8のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

10. 使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、

使用される各ポリマーの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリマー以外のポリマーの原料チップを、使用量の最も多いポリマーの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ±20%以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)のものとすることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

11. 原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、その傾斜角が65°以上のホッパを用いることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

12. 原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、押出機の1時間当たりの吐出量の15～120質量%の容量を有するホッパを用いることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

13. 原料ポリマーを熔融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸することによって熱収縮性フィルムロールを製造する方法であって、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程のそれぞれにお

ける任意ポイントで測定されるフィルムの表面温度の変動幅を、フィルム全長に亘って平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C61/02, B29C55/02, C08J5/18, B29C47/10, B29B7/30,
R29B7/58, B29B11/00, B29B13/10, C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C55/00-B29C55/30, B29B61/00-B29B61/10, C08J5/18,
C08L1/00-C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), WPI/L(QUESTEL), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-315152 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; Par. Nos. [0039] to [0045] (Family: none)	1-9
X	JP 7-205284 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. Nos. [0024] to [0030] (Family: none)	1-9
X	JP 7-205283 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. Nos. [0028] to [0036] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2002 (27.08.02)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-53756 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. Nos. [0048] to [0066] (Family: none)	1-9
X	JP 7-32478 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; Par. Nos. [0044] to [0058] (Family: none)	1-9
X	JP 7-53756 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. Nos. [0048] to [0066] (Family: none)	1-9
X	JP 6-31806 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 February, 1994 (08.02.94), Claims; Par. Nos. [0027] to [0040] (Family: none)	1-9
X	JP 5-318588 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 December, 1993 (03.12.93), Claims; Par. Nos. [0021] to [0026] (Family: none)	1-9
X	JP 5-318587 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 December, 1993 (03.12.93), Claims; Par. Nos. [0017] to [0023] (Family: none)	1-9
X	JP 4-193526 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 13 July, 1992 (13.07.92), Claims; page 4, lower left column to page 7, lower left column (Family: none)	1-9
X	JP 4-4229 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 January, 1992 (08.01.92), Claims; page 5, lower left column to page 7 (Family: none)	1-9
X	JP 3-143619 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 19 June, 1991 (19.06.91), Claims; page 5, upper right column to page 7 (Family: none)	1-9
X	JP 3-142224 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 18 June, 1991 (18.06.91), Claims; page 5, upper right column to page 7 (Family: none)	1-9
X	JP 3-86522 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 11 April, 1991 (11.04.91), Claims; page 5, lower right column to page 7, lower left column (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-236623 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 October, 1988 (03.10.88), Claims; page 4, lower left column to page 6, lower left column (Family: none)	1-9
X	US 4983653 A (Diafoil Co., Ltd.), 08 June, 1991 (08.06.91), What is Claimed is; column 7, line 39 to column 8; table 1 & JP 1-258935 A	1-9
X	JP 10-139988 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims; Par. Nos. [0057] to [0073] (Family: none)	1-9
X	JP 10-87851 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Par. Nos. [0047] to [0056] (Family: none)	1-9
X	JP 9-71668 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. Nos. [0042] to [0073] (Family: none)	1-9
X	JP 5-254015 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims; Par. Nos. [0042] to [0056] (Family: none)	1-9
X	JP 5-138737 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Claims; Par. Nos. [0037] to [0049]; page 7, written amendment to page 11 (Family: none)	1-9
X	JP 2001-96616 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0022] to [0024] (Family: none)	1-9
X	EP 854175 A2 (Eastman Chemical Co.), 22 July, 1998 (22.07.98), Claims; page 9, line 47 to page 11, line 53 & JP 10-204273 A & US 5859116 A	1-9
X	JP 6-320621 A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. Nos. [0011] to [0017] (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/04233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-356533 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 December, 1992 (10.12.92), Claims; Par. Nos. [0029] to [0051] (Family: none)	1-9
X	US 4814426 A (Diafoil Co., Ltd.), 21 May, 1989 (21.05.89), What is Claimed is; column 6, line 33 to column 8; table 1 & JP 63-27235 A & GB 2193682 A & DE 3723758 A	1-9
X	JP 61-64430 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 02 April, 1986 (02.04.86), Claims; page 5, upper right column to page 8 (Family: none)	1-9
X	JP 61-203161 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 09 September, 1986 (09.09.86), Claims; page 4, lower left column to page 8 (Family: none)	1-9
X	JP 57-159618 A (Gunze Ltd.), 01 October, 1982 (01.10.82), Claims; page 2, lower left column to page 3 (Family: none)	1-9
X	EP 1090739 A2 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 11 April, 2001 (11.04.01), Claims; Par. Nos. [0032] to [0041] & JP 2001-96615 A	1-9
X	EP 1055506 A1 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 29 November, 2000 (29.11.00), Claims; Par. Nos. [0061] to [0079] & JP 2000-327806 A	1-9
X	EP 1024162 A1 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims; Par. Nos. [0129] to [0158] & JP 2000-218694 A & JP 2000-254968 A & JP 2000-301609 A & JP 2000-309646 A & JP 2000-309647 A	1-9
X	JP 2000-169602 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0065] to [0086] (Family: none)	1-9
X	JP 2000-169601 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0071] to [0096] (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-167928 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0059] to [0079] (Family: none)	1-9
X	JP 2000-135738 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0055] to [0075] (Family: none)	1-9
X	JP 2000-135737 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0052] to [0075] (Family: none)	1-9
X	EP 934813 A2 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 11 August, 1999 (11.08.99), Claims; Par. Nos. [0075] to [0104] & JP 11-207818 A & JP 11-277625 A & US 5985387 A	1-9
X	EP 826482 A2 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 04 March, 1998 (04.03.98), Claims; page 5, line 17 to page 8, line 5 & JP 11-71473 A & JP 10-77335 A & US 5932685 A	1-9
X	JP 9-239834 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. Nos. [0025] to [0030] (Family: none)	1-9
X	JP 9-239833 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. Nos. [0026] to [0029] (Family: none)	1-9
X	JP 7-216109 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par. Nos. [0029] to [0041] (Family: none)	1-9
X	JP 7-216107 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par. Nos. [0031] to [0040] (Family: none)	1-9
X	JP 3-81338 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 April, 1991 (05.04.91), Claims; page 5, upper right column to page 7 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 271928 A2 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 22 June, 1988 (22.06.88), Claims; page 10, line 51 to page 17, line 7 & JP 64-4326 A & JP 1-160632 A & JP 63-156833 A & JP 63-168329 A & JP 1-136721 A & JP 1-136722 A & US 4996291 A	1-9
X	JP 3-29763 A (Diafoil Co., Ltd.), 07 February, 1991 (07.02.91), Claims; page 5, upper right column to page 6, left column (Family: none)	1-9
X	JP 2-202428 A (Diafoil Co., Ltd.), 10 August, 1990 (10.08.90), Claims; page 6, upper right column to page 7; table 1 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: parts of claims 1-9
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
With respect to reasons, see extra sheet.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
With respect to reasons, see extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-9

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

In claim 1 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (2) "the polymer used as a material for the film comprises major structural units and one or more kinds of minor structural units; when samples separately cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are examined for the content of the main minor structural units which are the units contained in the largest amount of all minor structural units, then the content of the main minor structural units in each sample is 7 mol% or higher based on all structural units; and when these values are averaged, the content of the main minor structural units in each sample is within the range of ± 2 mol% based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (2) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 1 and claims 2 and 9, which depend on claim 1, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 3 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (3) "the polymer used as a material for the film comprises major structural units and one or more kinds of minor structural units; when samples separately cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are examined for the content of the second minor structural units which are the units contained in the second largest amount of all minor structural units, then the content of the second minor structural units in each sample is 5 mol% or higher based on all structural units; and when these values are averaged, the content

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet (1)

of the second minor structural units in each sample is within the range of ± 2 mol% based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (3) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 3 and claim 9, which depends on claim 3, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 4 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (4) "when a tube roll is obtained by suitably slitting the film in the lengthwise direction in its stationary-property region where the film properties are stable in the lengthwise direction, superposing one side edge of the slit film on the other, bonding the superposed edges with a solvent which is 1,3-dioxolane to form a tube, and winding the tube in a flattened state, and when tubular samples are cut out of the tube from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the winding-termination-side end to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the winding-initiation-side end at intervals of about 100 m from the first sampling part and are cut open to obtain filmy test pieces having a width of 15 mm, and when the filmy test pieces each is set on a tensile tester having a chuck-to-chuck distance of 50 mm in such a manner that the part bonded with the solvent is located at the middle between the chucks and are examined for solvent-bonding strength in a tensile test under the conditions of a temperature of 23°C and a pulling rate of 200 mm/min, then the solvent-bonding strength of each sample is 1 N/15 mm-width or higher; and when these values are averaged, the solvent-bonding strength of each sample is within the range of ± 2 N/15 mm-width based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (4) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 4 and claim 9, which depends on claim 4, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 5 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its

stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (5) "when samples suitably cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are examined for glass transition temperature and these values of glass transition temperature are averaged, then the glass transition temperature of each sample is within the range of $\pm 4^{\circ}\text{C}$ based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (5) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 5 and claim 9, which depends on claim 5, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 6 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (6) "when the values of the degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction shown in the requirement (1) are averaged, the degree of thermal shrinkage of each sample is within the range of $\pm 5\%$ based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed. Furthermore, the definition by the requirements (1) and (6) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 6 and claim 9, which depends on claim 6, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 7 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or higher"; and requirement (7) "when the samples suitably cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are examined for maximum-thermal-shrinkage stress in the maximum-shrinkage direction in a hot air stream having a temperature of 90°C and a blowing rate of 5 m/sec under the conditions of a sample width of 20 mm and a chuck-to-chuck distance of 100 mm, then the maximum-thermal-shrinkage stress of each sample is 3.0 MPa or higher; and when these values are averaged, the maximum-thermal-shrinkage stress of each sample is within the range of ± 1.0 MPa based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (7) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 7 and claim 9, which depends on claim 7, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

In claim 8 are given the following two requirements: requirement (1) "when samples of a 10 cm x 10 cm square shape are cut out of the film in its stationary-property region where film properties are stable in the lengthwise direction from respective sampling parts ranging from the first sampling part located up to 2 m apart from and inside the second edge, which is the winding-termination-side end of the stationary-property region, to the final sampling part located up to 2 m apart from and inside the first edge, which is the winding-initiation-side end of the stationary-property region, at intervals of about 100 m from the first sampling part, and the samples are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the maximum-shrinkage direction of 20% or

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet (1)

higher"; and requirement (8) "when samples of a 10 cm x 10 cm size cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are immersed in 85°C water for 10 seconds and taken out therefrom and subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds and taken out therefrom, then each sample has a degree of thermal shrinkage in the direction perpendicular to the maximum-shrinkage direction of 7% or lower; and when these values are averaged, the degree of perpendicular-direction thermal shrinkage of each sample is within the range of $\pm 2\%$ based on that average." The definition by such material properties that these two requirements are satisfied involves heat-shrinkable polyester film rolls of extremely various kinds. However, it is considered that the film rolls which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are

limited to an extremely small part of the heat-shrinkable polyester film rolls claimed.

Furthermore, the definition by the requirements (1) and (8) is not generally used in this technical field. Even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account, the scope of film rolls having such properties cannot be specified. Consequently, claim 8 and claim 9, which depends on claim 8, also lack the requirement of clarity as provided for in Article 6 of the PCT.

The subject matters of claims 1-9 are defined only by the requirements (1) to (8), i.e., when samples cut out from the sampling parts shown in the requirement (1) are examined for given material properties, the average of the values of each material property of the samples is within a given range and the values of each material property of the samples are within a given range based on the average. However, the subject matters are not specified at all with respect to the constitution including components of the heat-shrinkable polyester film itself to be wound, the constitution of the film roll itself, etc. It cannot hence be considered that technical features are sufficiently specified.

Therefore, an international search was made for claims 1-9 while referring to statements in the description without taking the requirements (1) to (8) into account.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04233

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

The "special technical feature" of claims 1-9 relates to a heat-shrinkable polyester film roll which is obtained by winding a heat-shrinkable polyester film and satisfies the given requirement (1) and any of the given requirements (2) to (8).

The "special technical feature" of claim 10 relates to a process for producing a heat-shrinkable polyester film roll which comprises the step of blending two polymers and melt-extruding the blend, wherein the feed chips of each polymer to be used have a given shape.

The process for producing a heat-shrinkable polyester film roll, which has the above special technical feature as the only special technical feature, is not considered to be a process especially suitable for producing the heat-shrinkable polyester film roll of any of claims 1-9.

The "special technical feature" of claim 11 relates to a process for producing a heat-shrinkable polyester film roll which comprises the step of melt-extruding a film with an extruder having a funneled hopper as a feeder for feed chips, wherein the funneled hopper has a given shape.

The process for producing a heat-shrinkable polyester film roll, which has the above special technical feature as the only special technical feature, is not considered to be a process especially suitable for producing the heat-shrinkable polyester film roll of any of claims 1-9.

The "special technical feature" of claim 12 relates to a process for producing a heat-shrinkable polyester film roll which comprises the step of melt-extruding a film with an extruder having a funneled hopper as a feeder for feed chips, wherein the funneled hopper has a given capacity.

The process for producing a heat-shrinkable polyester film roll, which has the above special technical feature as the only special technical feature, is not considered to be a process especially suitable for producing the heat-shrinkable polyester film roll of any of claims 1-9.

The "special technical feature" of claim 13 relates to a process for producing a heat-shrinkable film roll which comprises melt-extruding feed polymers, subsequently cooling the extrudate to obtain a film, and stretching the film either after temporarily winding it or subsequently to the cooling, wherein the temperature of the film surface in a given step is regulated to a given value.

The process for producing a heat-shrinkable polyester film roll, which has the above special technical feature as the only special technical feature, is not considered to be a process especially suitable for producing the heat-shrinkable polyester film roll of any of claims 1-9.

Consequently, these groups of inventions have no technical relationship involving one or more identical or corresponding special technical features. Therefore, they are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B29C61/02, B29C55/02, C08J5/18, B29C47/10,
B29B7/30, B29B7/58, B29B11/00, B29B13/10,
C08L67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B29C55/00-B29C55/30, B29B61/00-B29B61/10,
C08J5/18, C08L1/00-C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
日本国公開実用新案公報 1971年-2002年
日本国登録実用新案公報 1994年-2002年
日本国実用新案登録公報 1996年-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI/L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-315152 A (東洋紡績株式会社), 1999. 11. 16, [特許請求の範囲], [0039]-[0045] (FAMILY: NONE)	1-9
X	JP 7-205284 A (東洋紡績株式会社), 1995. 08. 08, [特許請求の範囲], [0024]-[0030] (FAMILY: NONE)	1-9
X	JP 7-205283 A (東洋紡績株式会社), 1995. 08. 08, [特許請求の範囲], [0028]-[0036] (FAMILY: NONE)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4F

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-53756 A (東洋紡績株式会社) 1995. 02. 28. [特許請求の範囲], [0048]-[0066] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 7-32478 A (東洋紡績株式会社) 1995. 02. 03. [特許請求の範囲], [0044]-[0058] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 7-53756 A (東洋紡績株式会社) 1995. 02. 28. [特許請求の範囲], [0048]-[0066] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 6-31806 A (東洋紡績株式会社) 1994. 02. 08. [特許請求の範囲], [0027]-[0040] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 5-318588 A (東洋紡績株式会社) 1993. 12. 03. [特許請求の範囲], [0021]-[0026] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 5-318587 A (東洋紡績株式会社) 1993. 12. 03. [特許請求の範囲], [0017]-[0023] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 4-193526 A (東洋紡績株式会社) 1992. 07. 13. 特許請求の範囲, 4頁左下欄-7頁左下欄 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 4-4229 A (東洋紡績株式会社) 1992. 01. 08. 特許請求の範囲, 5頁左下欄-7頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 3-143619 A (東洋紡績株式会社) 1991. 06. 19. 特許請求の範囲, 5頁右上欄-7頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 3-142224 A (東洋紡績株式会社) 1991. 06. 18. 特許請求の範囲, 5頁右上欄-7頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 3-86522 A (東洋紡績株式会社) 1991. 04. 11. 特許請求の範囲, 5頁右下欄-7頁左下欄 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 63-236623 A (東洋紡績株式会社) 1988. 10. 03. 特許請求の範囲, 4頁左下欄-6頁左下欄 (FAMILY : NONE)	1-9
X	US 4983653 A (DIAFOIL COMPANY, LTD.,) 1991. 06. 08. What is claimed is:, column 7 line 39 - column 8 TABLE 1 & JP 1-258935 A	1-9
X	JP 10-139988 A (シーアイ化成株式会社) 1998. 05. 26. [特許請求の範囲], [0057]-[0073] (FAMILY : NONE)	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 10-87851 A (シーアイ化成株式会社) 1998. 04. 07. [特許請求の範囲], [0047]-[0056] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 9-71668 A (シーアイ化成株式会社) 1997. 03. 18. [特許請求の範囲], [0042]-[0073] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 5-254015 A (シーアイ化成株式会社) 1993. 10. 05. [特許請求の範囲], [0042]-[0056] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 5-138737 A (シーアイ化成株式会社) 1993. 06. 08. [特許請求の範囲], [0037]-[0049], 7頁[手続補正書]-11頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2001-96616 A (三菱樹脂株式会社) 2001. 04. 10. [特許請求の範囲], [0022]-[0024] (FAMILY : NONE)	1-9
X	EP 854175 A2 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1998. 07. 22. Claims, page 9 line 47 - page 11 line 53 & JP 10-204273 A & US 5859116 A	1-9
X	JP 6-320621 A (ダイアホイルヘキスト株式会社) 1994. 11. 22. [特許請求の範囲], [0011]-[0017] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 4-356533 A (積水化学工業株式会社) 1992. 12. 10. [特許請求の範囲], [0029]-[0051] (FAMILY : NONE)	1-9
X	US 4814426 A (DIAFOIL COMPANY, LTD.) 1989. 05. 21. What is claimed is: column 6 line 33 - column 8 TABLE 1 & JP 63-27235 A & GB 2193682 A & DE 3723758 A	1-9
X	JP 61-64430 A (大倉工業株式会社) 1986. 04. 02. 特許請求の範囲, 5頁右上欄-8頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 61-203161 A (三井石油化学工業株式会社) 1986. 09. 09. 特許請求の範囲, 4頁左下欄-8頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 57-159618 A (グンゼ株式会社) 1982. 10. 01. 特許請求の範囲, 2頁左下欄-3頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	EP 1090739 A2 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 2001. 04. 11. Claims, [0032]-[0041] & JP 2001-96615 A	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1055506 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 2000. 11. 29. Claims, [0061]-[0079] &JP 2000-327806 A	1-9
X	EP 1024162 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 2000. 08. 02. Claims, [0129]-[0158] &JP 2000-218694 A &JP 2000-254968 A &JP 2000-301609 A &JP 2000-309646 A &JP 2000-309647 A	1-9
X	JP 2000-169602 A (東洋紡績株式会社) 2000. 06. 20. [特許請求の範囲], [0065]-[0086] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2000-169601 A (東洋紡績株式会社) 2000. 06. 20. [特許請求の範囲], [0071]-[0096] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2000-167928 A (東洋紡績株式会社) 2000. 06. 20. [特許請求の範囲], [0059]-[0079] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2000-135738 A (東洋紡績株式会社) 2000. 05. 16. [特許請求の範囲], [0055]-[0075] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2000-135737 A (東洋紡績株式会社) 2000. 05. 16. [特許請求の範囲], [0052]-[0075] (FAMILY : NONE)	1-9
X	EP 934813 A2 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 1999. 08. 11. Claims, [0075]-[0104] &JP 11-207818 A &JP 11-277625 A &US 5985387 A	1-9
X	EP 826482 A2 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 1998. 03. 04. Claims, page 5 line 17 - page 8 line 5 &JP 11-71473 A &JP 10-77335 A &US 5932685 A	1-9
X	JP 9-239834 A (東洋紡績株式会社) 1997. 09. 16. [特許請求の範囲], [0025]-[0030] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 9-239833 A (東洋紡績株式会社) 1997. 09. 16. [特許請求の範囲], [0026]-[0029] (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 7-216109 A (東洋紡績株式会社) 1995. 08. 15. [特許請求の範囲], [0029]-[0041] (FAMILY : NONE)	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-216107 A (東洋紡績株式会社) 1995. 08. 15. [特許請求の範囲], [0031]-[0040]. (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 3-81338 A (東洋紡績株式会社) 1991. 04. 05. 特許請求の範囲, 5頁右上欄-7頁 (FAMILY : NONE)	1-9
X	EP 271928 A2 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 1988. 06. 22. Claims, page 10 line 51 - page 17 line 7 &JP 64-4326 A &JP 1-160632 A &JP 63-156833 A &JP 63-168329 A &JP 1-136721 A &JP 1-136722 A &US 4996291 A	1-9
X	JP 3-29763 A (ダイアホイル株式会社) 1991. 02. 07. 特許請求の範囲, 5頁右上欄-6頁左欄 (FAMILY : NONE)	1-9
X	JP 2-202428 A (ダイアホイル株式会社) 1990. 08. 10. 特許請求の範囲, 6頁右上欄-7頁表1 (FAMILY : NONE)	1-9

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-9の一部 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

理由については、特別の頁参照。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

理由については、特別の頁参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-9

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第 I 欄の続き

請求の範囲1における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正方形に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(2)「フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(2)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲1、それを引用している請求の範囲2及び9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲3における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正方形に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(3)「フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中5モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(3)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲3及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲4における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正方形に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(4)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムを、適宜長さ方向にスリットし、スリットされたフィルムの両側縁を重ねて1、3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりの内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めの内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(4)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲4及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

第 I 欄の続き

請求の範囲5における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(5)「要件(1)に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度がこの平均値の±4℃以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(5)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲5及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲6における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試料の熱収縮率が、この平均値の±5%以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(6)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲6及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲7における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(7)「要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試料幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、全ての試料の最大熱収縮応力値が3.0MPa以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の±1.0MPa以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(7)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲7及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

第 I 欄の続き

請求の範囲8における、要件(1)「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である」及び要件(8)「要件(1)に記載の各試料切り出し部から、10cm×10cmに切り出された各試料について、85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が7%以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の±2%以内の範囲に収まっている」の両者を満たすという所望の物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのうち極めて限定的なフィルムロールに過ぎないと認められる。

また、上記要件(1)及び要件(8)による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムロールの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲8及びそれを引用している請求の範囲9は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲1-9に係る発明は、要件(1)に記載の各試料切り出し部から切り出された各試料について、所定の物性を測定した際に、各試料の物性値の平均値が所定の範囲であること及び各試料の物性値が平均値を中心とした所定の範囲内に収まっていることが要件(1)から要件(8)で規定されるのみであり、巻き取られる熱収縮性ポリエステル系フィルム自体に係る成分等の構成等及びフィルムロール自体に係る構成等については一切規定されていないことから、技術的特徴が十分に特定されたとは認められない。

よって、請求の範囲1-9については、明細書の記載を参考にして、上記要件(1)から要件(8)について考慮することなく、国際調査を行った。

第 II 欄の続き

請求の範囲 1-9 の「特別な技術的特徴」は、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、所定の要件 (1) 及び所定の要件 (2) - (8) のいずれかを満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに関するものである。

請求の範囲 10 の「特別な技術的特徴」は、2種類のポリマーを混合して溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、使用される各ポリマーの原料チップの形状を所定のものとするに関するものである。

そして、上記の特別な技術的特徴のみをもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法は、請求の範囲 1-9 のいずれかに記載された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造するために特に適した方法であるとは認められない。

請求の範囲 11 の「特別な技術的特徴」は、原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、漏斗状ホッパの形状が所定のものであることにに関するものである。

そして、上記の特別な技術的特徴のみをもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法は、請求の範囲 1-9 のいずれかに記載された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造するために特に適した方法であるとは認められない。

請求の範囲 12 の「特別な技術的特徴」は、原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、漏斗状ホッパが所定の容量のものであることにに関するものである。

そして、上記の特別な技術的特徴のみをもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法は、請求の範囲 1-9 のいずれかに記載された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造するために特に適した方法であるとは認められない。

請求の範囲 13 の「特別な技術的特徴」は、原料ポリマーを溶融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸することによる熱収縮性フィルムロールの製造方法であって、所定の工程におけるフィルムの表面温度の条件を所定のものとするに関するものである。

そして、上記の特別な技術的特徴のみをもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法は、請求の範囲 1-9 のいずれかに記載された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造するために特に適した方法であるとは認められない。

したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。